Über die stufenweise Reduktion des 2,4-Diphenyl-1,3,5-triketo-cyclopentans, ein Beitrag zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-dione

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

JULIUS SCHMIDLIN
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1946

Über die stufenweise Reduktion des 2,4-Diphenyl-1,3,5-triketo-cyclopentans, ein Beitrag zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-dione

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

JULIUS SCHMIDLIN
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A.G.
1946

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Dozenten Prof. Dr. *H. Erlenmeyer* und Priv.-Doz. Dr. *E. Schlittler*.

Basel, den 2. Juli 1946.

Prof. Dr. *A. Speiser*,
Dekan.

Herrn *Julius Schmidlin* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 2. Juli 1946 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 2. Juli 1946 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Über die stufenweise Reduktion des 2,4-Diphenyl-1,3,5-triketocyclopentans, ein Beitrag zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-dione.

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXIX, Fasciculus Secundus 1946.

Zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-dione.

In einer vorangegangenen Mitteilung[1]) berichteten wir über den systematischen Abbau eines Cyclopentan-1,3,5-triketons zum entsprechenden Cyclopentan-1,3-diketon am Beispiel des erstmals von *L. Claisen* und *Th. Ewan*[2]) dargestellten 2,4-Diphenyl-1,3,5-triketo-cyclopentans, dessen Konstitution als Ring-Triketon[3]) von diesen Autoren eingehend begründet worden ist. Obwohl die von uns durch Abbau erhaltene Verbindung identisch war mit einer von *S. Eskola*[4]) beschriebenen und als 2,4-Diphenyl-cyclopentan-1,3-dion aufgefassten Substanz, schien die Konstitution dieses Körpers in Anbetracht seiner ungewöhnlichen Eigenschaften noch nicht sichergestellt.

Die von uns gefundene Synthese kann deshalb nicht ohne weiteres als Beweis der Diketon-Struktur (VIII) angesehen werden, weil cyclische Polyketone nicht selten die Tendenz zeigen, in isomere Lactone überzugehen. Während in der Reihe der Cyclobutandiketone eine eigentliche Desmotropie mit den isomeren Lactonen die Regel ist[5]), erfolgen die entsprechenden Umlagerungen zwischen den Cyclopentan-di- bzw. -triketonen und den dazu isomeren Lactonen bei weitem schwerer. Die Isomerisierung lässt sich hier meist nur in einer Richtung und unter besonderen Bedingungen vollziehen. So beschreiben *L. Claisen* und *Th. Ewan*[6]) die durch einfaches Erhitzen über den Smp. zu bewirkende Umlagerung des 2,4-Diphenyl-1,3,5-triketo-cyclopentans (Ia) in α,δ-Diphenyl-β-keto-γ-oxy-γ,δ-pentensäure-lacton (III). Eine ganz analoge Umlagerung liesse sich aber auch für das 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) denken (Formeln S. 384).

Die Umwandlung ins Lacton A käme durch Öffnen des Fünfrings (VIII) zwischen den C-Atomen 2 und 3 zustande; das Lacton B

[1]) *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 499 (1944).

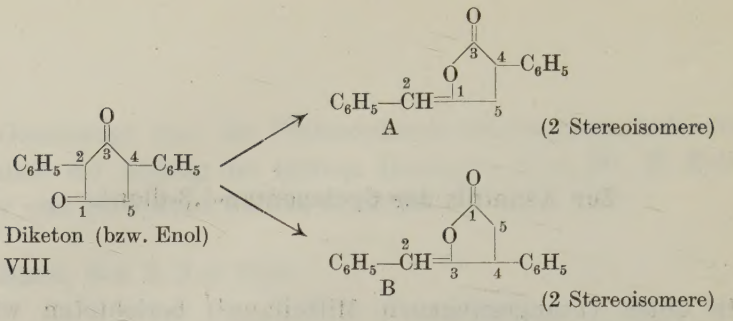
[2]) A. **284**, 250 (1895).

[3]) Für einen wichtigen Vertreter dieser Verbindungsklasse haben *F. Kögl* und *H. Erxleben* bei der Synthese der Auxinglutarsäure die carbocyclische Struktur eindeutig beweisen können, vgl. Z. physiol. Ch. **235**, 192 (1935).

[4]) *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 24 und 52; vgl. ferner Suomen Kem. [B] **15**, 19 (1942); C. **1943**, II, 896.

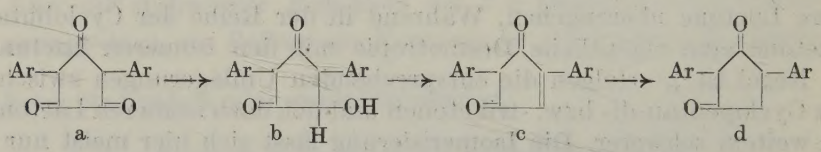
[5]) *G. Schroeter*, B. **59**, 973 (1926) und frühere Arbeiten.

[6]) A. **284**, 276 (1895).



durch Aufsprengung zwischen den C-Atomen 1 und 2. Das ungewöhnliche Verhalten des als 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan bezeichneten Körpers legte die Vermutung nahe, es könnte sich bei dieser Substanz in Wirklichkeit um ein Lacton A[1]) oder B handeln und seine Bildung damit zusammenhängen, dass das wahre Diketon unstabil ist, also entweder gar nicht auftritt oder sich unter den Bedingungen seiner Entstehung unmittelbar in das begünstigtere Enollacton umlagert[2]). Das völlige Fehlen normaler Ketonreaktionen sowohl als auch die abnorme Beständigkeit des Körpers gegen heisses konz. Alkali[3]) bestärkte uns zunächst in dieser Vermutung.

Es schien also nicht ausgeschlossen, dass im Verlaufe des von uns mit Vorbehalt carbocyclisch formulierten Abbaus



an irgendeiner Stelle eine Lactonisierung im bereits angedeuteten Sinne eingetreten war. In diesem Zusammenhang schien zur Festlegung der Konstitution des Endproduktes *d* eine eingehende Untersuchung der einzelnen Zwischenglieder notwendig.

Die Übergänge a → b und c → d stellen glatte Hydrierungen an *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur und Normaldruck dar, sodass hier eine Isomerisierung nicht zu befürchten ist. Anders verhält es sich bei der thermischen Wasserabspaltung aus b zum ungesättigten System c, die erst bei relativ hoher Temperatur (185°) eintritt und nur 30% d. Th. an c liefert.

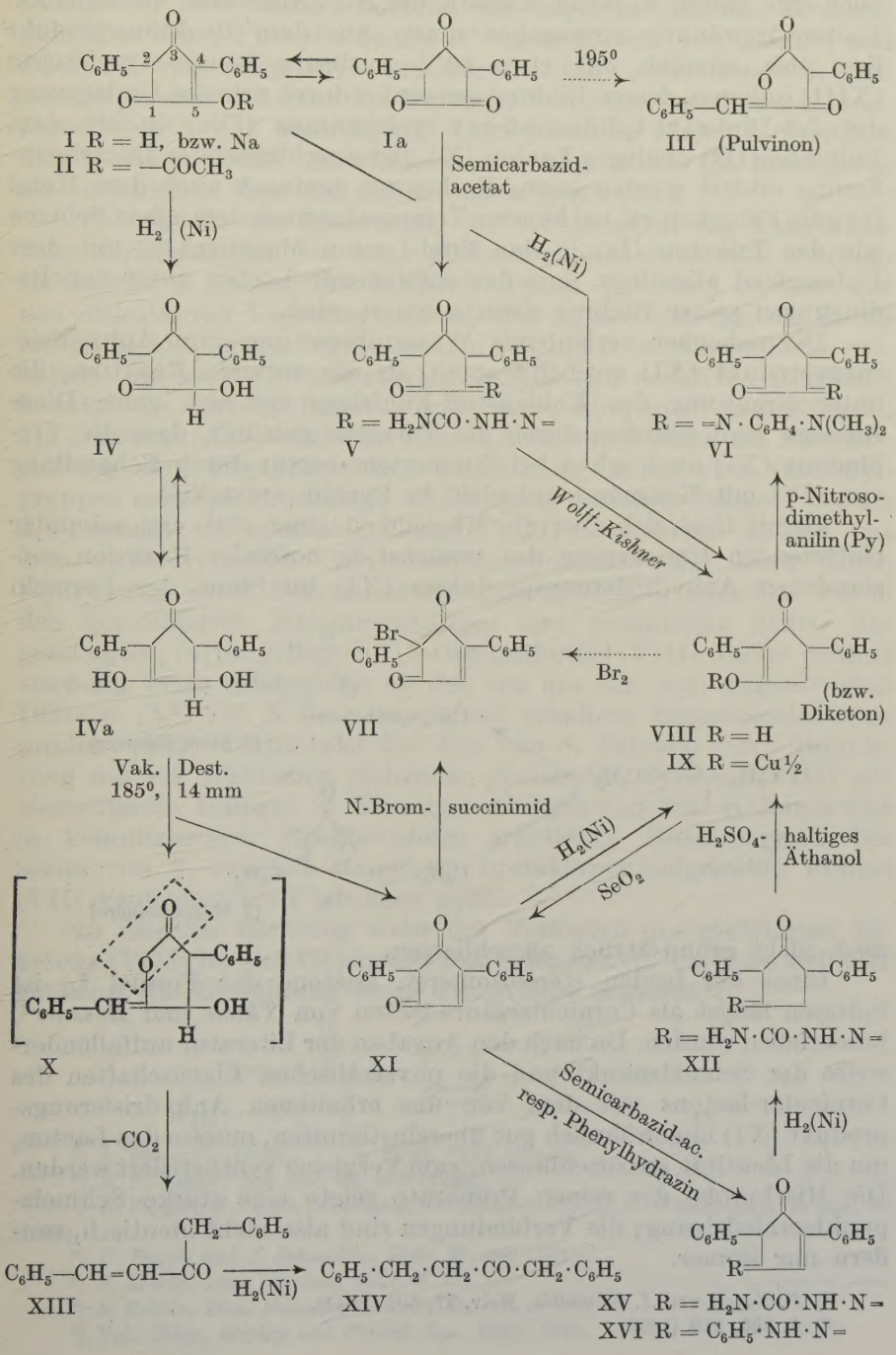
---

[1]) Von den beiden möglichen stereomeren Formen ist bloss eine mit Sicherheit bekannt: *J. Thiele* und *F. Straus*, A. **319**, 223 (1901).

[2]) Vgl. die Verhältnisse beim 5-Oxo-tetrahydro-furyliden-2-malonester, *P. Ruggli* und *A. Maeder*, Helv. **26**, 1476 (1943); ferner die Tautomerie des Phtalyl-acetessigesters, *P. Ruggli* † und *Ch. Zickendraht*, Helv. **28**, 1377 (1945).

[3]) *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 54.

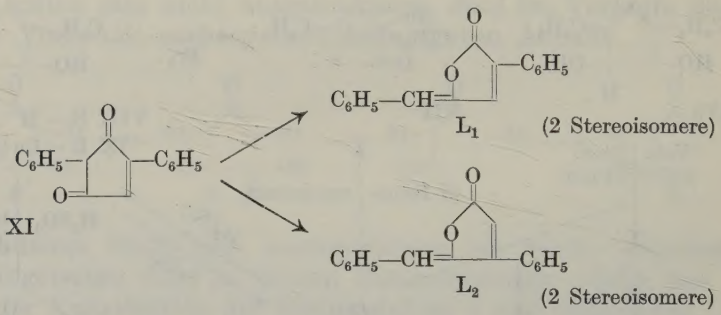
(Die punktierten Pfeile beziehen sich auf Beobachtungen anderer Autoren.)



Wir fanden nun, dass neben der „normalen" Anhydrisierung noch eine zweite Reaktion abläuft, der ein „Abgleiten" in die Enol-Lacton-Anordnung vorangehen muss. Aus dem Reaktionsprodukt liess sich nämlich mit etwa 40% Ausbeute Benzyl-styryl-keton (XIII) isolieren, dessen Bildung zwangslos durch primäre Umlagerung des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-5-oxy-cyclopentans (IVa) in ein dem Pulvinon (III) analoges Lacton (X) und anschliessender Decarboxylierung erklärt werden kann. Es kommt demnach auch dem Ketol (IV) die Fähigkeit zu, bei höherer Temperatur nach demselben Schema wie das Triketon (Ia) in das Enol-Lacton überzugehen, mit dem Unterschied allerdings, dass das entstehende Lacton unter den Bedingungen seiner Bildung decarboxyliert wird.

Die nebenher verlaufende Wasserabspaltung zum Anhydrisierungsprodukt (XI) erscheint somit als die normale Reaktion, die unter Erhaltung des Kohlenstoff-Fünfrings vor sich geht. Diese Aussage wird überdies durch die Tatsache gestützt, dass die Verbindung (XI) auch schon bei Zimmertemperatur durch Behandlung von (IV) mit Essigsäure-anhydrid in Pyridin entsteht[1]).

Damit lässt sich aber die Möglichkeit einer evtl. erst sekundär eintretenden Umlagerung des zunächst in normaler Reaktion entstandenen Anhydrisierungsproduktes (XI) im Sinne der Formeln



noch nicht grundsätzlich ausschliessen.

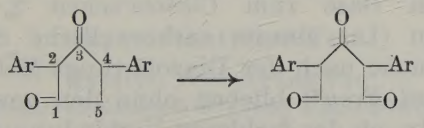
Eines der beiden stereoisomeren Lactone der Formel L_1 ist indessen längst als Cornicularsäure-lacton von *Thiele* und *Rössner*[2]) beschrieben worden. Da nach den Angaben der Literatur auffallenderweise der Schmelzpunkt und die physikalischen Eigenschaften des Cornicular-lactons mit dem von uns erhaltenen Anhydrisierungsprodukt (XI) ungewöhnlich gut übereinstimmten, musste das Lacton, um die Identität auszuschliessen, zum Vergleich synthetisiert werden. Die Mischprobe der reinen Präparate zeigte eine starke Schmelzpunktserniedrigung; die Verbindungen sind also nicht identisch, sondern nur isomer.

[1]) *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 501 (1944).
[2]) A. **306**, 219 (1899).

In der Literatur fanden wir unter derselben Bruttoformel Angaben über zwei weitere Lactone von ungefähr gleichem Schmelzpunkt, so das γ-Phenyl-α-benzal-$\Delta^{\beta,\gamma}$-crotonlacton von *Thiele*[1]) und *Borsche*[2]) vom Smp. 150° und das bei 142° schmelzende 4,6-Diphenyl-pyranon-1,2 oder β,δ-Diphenyl-δ-oxy-α,γ-butadien-α-carbonsäurelacton[3]). Wir wiederholten vorsichtshalber auch die Synthese dieser beiden Stoffe. Sie erwiesen sich aber durch die Mischprobe als verschieden vom Anhydrisierungsprodukt (XI).

Wichtig für die Beurteilung der Konstitution des Anhydrisierungsproduktes (XI) ist seine glatte Bromierbarkeit mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlorkohlenstoff. Dieses Verhalten ist aber mit den diskutierten Lactonformeln L_1 und L_2 unvereinbar, da sie als lückenlos konjugierte Systeme kein Methylen in Allylstellung enthalten. Die leichte Bromierbarkeit mit diesem selektiven Reagens[4]) beweist die carbocyclische Formel eines konjugiert ungesättigten 1,4-Diketons (XI), welche im Kohlenstoffatom 2 durch die Nachbarstellung zum Phenylkern und Flankierung durch zwei Carbonylgruppen eine reaktionsfähige Allylstellung aufweist. Da aber der als 2,4-Diphenyl-cyclopentan-1,3-dion (VIII) bezeichnete Körper aus dem carbocyclischen Anhydrisierungsprodukt (XI) glatt durch Hydrierung unter Normalbedingungen entsteht[5]), erblicken wir in den geschilderten Zusammenhängen eine wesentliche Stütze der gesättigten, carbocyclischen 1,3-Diketonformel (VIII). Dieser Schluss erscheint umso zwingender, als das von uns aus dem ungesättigten Diketon (XI) mit N-Brom-succinimid erhaltene Bromsubstitutionsprodukt (VII) identisch ist mit dem von *S. Eskola*[6]) durch Bromierung des zur Diskussion stehenden gesättigten Systems (VIII) mit elementarem Halogen in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumacetat in komplizierterer Reaktionsfolge erhaltenen Brom-Derivat. Die schon von *S. Eskola*[7]) für diesen Bromkörper aufgestellte Formel (VII) kann damit als bewiesen gelten.

In dieselbe Richtung weist das Verhalten des gesättigten Diketons (VIII) bei der Oxydation mit Selendioxyd. Es liesse sich hier zunächst die Einführung einer Ketogruppe erwarten[8]):



VIII Ia

[1]) A. **306**, 157 (1899). [2]) B. **47**, 1114 (1914).
[3]) *E. P. Kohler*, Am. Soc. **44**, 383 (1922).
[4]) *K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann* und *E. Winkelmann*, A. **551**, 80 (1942).
[5]) *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 502 (1944).
[6]) *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 57.
[7]) *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 33.
[8]) Vgl. *Riley, Morley* und *Friend*, Soc. **1932**, 1875.

Das 1,3-Diketon (VIII) muss aber über die Kohlenstoffatome 4 und 5 gleichzeitig als 1,4-Diketon aufgefasst werden. Wie in neuerer Zeit wiederholt beobachtet worden ist[1]), werden 1,4-Diketone mit Selendioxyd nicht nach dem üblichen Schema oxydiert, sondern zu α,β-ungesättigten Diketonen dehydriert. In der Tat konnten wir durch Einwirkung von Selendioxyd auf (VIII) in Dioxan die ungesättigte Verbindung (XI) zurückerhalten. Damit sind die angegebenen Konstitutionsformeln (XI) und (VIII) in einem neuen Zusammenhang begründet.

Wie bereits erwähnt worden ist, reagiert das gesättigte Diketon (VIII) nicht oder nur sehr langsam mit Ketonreagentien. Es ist uns jedoch gelungen, ausgehend vom ungesättigten Diketon (XI) dennoch ein funktionelles Derivat zu erhalten. Die Verbindung (XI) reagiert leicht und in vorzüglicher Ausbeute mit einer Molekel Semicarbazid-acetat bzw. Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser zu (XV) bzw. (XVI). Beide Derivate sind farbig. Die Stellung der neu eingeführten Reste ist noch ungewiss; sie dürfte jedoch als 1-Stellung zu formulieren sein, da für das 3-Carbonyl zufolge beidseitiger Flankierung mit je einer phenylsubstituierten Methylengruppe stark behinderte Ketofunktion zu erwarten ist[2]).

Das Semicarbazon (XV) lässt sich durch katalytische Hydrierung an *Raney*-Nickel in Analogie zum Stammkörper in ein farbloses Dihydroprodukt (XII) überführen. Dieses hydrierte Semicarbazon gibt bei saurer Hydrolyse (Kochen in schwefelsäurehaltigem Äthanol) in der Tat in guter Ausbeute das gesättigte Diketon (VIII). Damit ist wenigstens die eine der beiden Ketogruppen in (VIII) nachgewiesen. Mit den oben diskutierten Lactonformeln A oder B liessen sich diese Beobachtungen nicht vernünftig erklären.

Die Diketonformel (VIII) lässt im Gegensatz zu den Lactonformeln A und B ein reaktionsfähiges Methylen voraussehen. In der Tat reagiert das 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) leicht unter Wasseraustritt mit p-Nitroso-dimethylanilin zu einem farblosen Kondensationsprodukt (VI). Unser Ziel war die Hydrolyse dieser *Schiff*'schen Base zum *Claisen*'schen 2,4-Diphenyl-1,3,5-triketo-cyclopentan (Ia), dessen carbocyclische Structur gesichert ist. Spaltungsversuche nach der Diazotierungs-Methode von *F. Ullmann* und *Burkard Frey*[3]) blieben ohne den gewünschten Erfolg, so dass wir zweifeln, ob der farblosen Verbindung die Struktur eines normalen Keton-Anils zukommt. Der hohe Schmelzpunkt von 368 ± 5° ist möglicherweise die Folge innerer Salzbildung im Sinne eines inneren Enolats.

---

[1]) z. B. *Armstrong* und *Robinson*, Soc. **1934**, 1650.
[2]) *A. Raul Poggi*, G. **72**, 282 (1942).
[3]) B. **37**, 855 (1904)

Wir hofften in der Folge die nämliche *Schiff*sche Base aus dem Triketon (Ia) durch Kondensation mit p-Amino-dimethyl-anilin erhalten zu können. Statt dessen erhielten wir einen in bordeaux-roten Nadeln krystallisierenden Körper vom Smp. 122—123°. Die bei der Analyse erhaltenen Werte stimmten mit den für ein Dimethyl-amino-anil berechneten Zahlen nicht überein. Die Verhältnisse sind noch ungeklärt.

Eine schöne Bestätigung für die Diketonformel (VIII) lieferte uns die Hydrierung des Enol-Acetats des Triketons (II) an *Raney*-Nickel in Benzol bei Zimmertemperatur. Sie verläuft unter Aufnahme von zwei Molekeln Wasserstoff und ergibt neben noch nicht weiter untersuchten Neutralstoffen direkt, wenn auch in untergeordneter Ausbeute, 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII). Wie schon in anderem Zusammenhange beobachtet, spaltet das offenbar zunächst entstehende Acetat des Diketo-alkohols (IV) leicht Essigsäure ab[1]). Das entstehende 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) (XI) wird aber unter den waltenden Bedingungen in bekannter Weise zu 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) weiterhydriert. Die Bildung dieses Diketons bei der Hydrierung kann also ohne neue Annahmen aus bekannten Teilreaktionen erklärt werden. Die schlechte Ausbeute (10%) an gesättigtem Diketon (VIII) erklärt sich daraus, dass die Essigsäureabspaltung aus dem in erster Reaktion entstehenden Acetat des Diketo-cyclopentanols (IV) stark zurückgedrängt wird durch die Weiterhydrierung an den Carbonylen, wobei die für die Essigsäureabspaltung günstige 1,4-Diketo-Gruppierung (Konjugation der entstehenden Doppelbindung zu zwei benachbarten Ketogruppen) verloren geht.

Interessant und vor allem präparativ wichtig ist der Abbau des *Claisen*'schen Triketons (Ia) nach der Methode von *Wolff-Kishner*. Das Triketon gibt mit einem Mol Semicarbazid unter Wasseraustritt das Semicarbazon (V), welches beim Kochen in Natrium-isoamylat-Lösung im Kolben mit guter Ausbeute 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) liefert. Dieser Körper ist damit auf präparativ einfache Weise zugänglich geworden[2]).

Dem *Kuratorium der Ciba-Stiftung und der J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Katalyt. Hydrierung von 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-5-acetoxy-cyclopenten-(4) (II). 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII).

Das Acetat gewannen wir nach den Angaben von *L. Claisen* und *Th. Ewan*[3]) aus dem von denselben Autoren beschriebenen 1,3-Diphenyl-2,4,5-triketo-cyclopentan[4]).

---

[1]) *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 501 (1944).

[2]) Vgl. die bisher beschriebenen Synthesen: *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 52; C. **1943**, II, 896; *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, l. c.

[3]) A. **284**, 264 (1895). [4]) A. **284**, 250 (1895).

1,53 g des reinen Acetats vom Smp. 101—102° werden in 25 cm³ Benzol gelöst und nach Zusatz von alkoholfeuchtem *Raney*-Nickel unter schwachem Überdruck bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 7 Stunden kam die Reaktion praktisch zum Stillstand; es waren 240 cm³ H_2 entsprechend 2 Mol Wasserstoff aufgenommen worden. Die gelbstichige Lösung, welche sich beim Hinzutreten von Luft rot färbte, wurde unter Anwendung von Benzol und Äther vom Katalyten abfiltriert und mit insgesamt 100 cm³ 1-n. Natriumcarbonatlösung extrahiert. Nach dem Filtrieren der vereinigten Auszüge wurde die alkalische Lösung unter Rühren in 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure eingetropft. Es entstand eine weisse Fällung; die darüberstehende Suspension klärte sich beim Stehen im Kühlschrank. Die Fällung wurde nach dem Absaugen mit heissem Wasser neutral gewaschen. Zur Reinigung des erhaltenen 1,3-Diphenyl-2,4-dioxo-cyclopentans wurde die methylalkoholische Lösung des Rohproduktes mit überschüssiger methylalkoholischer Kupferacetat-Lösung versetzt und die als rostbraunes Pulver ausfallende äusserst schwer lösliche Kupfer-Verbindung nach 24-stündigem Stehen von der Mutterlauge abgesaugt und mit heissem Methanol mehrfach ausgewaschen. Die noch feuchte Kupfer-Verbindung wurde hierauf in möglichst wenig 0,5-n. Ammoniumhydroxyd gelöst, die tiefblaue Lösung von etwas ungelöstem basischen Kupferacetat abfiltriert und unter Rühren in überschüssige 4-n. Schwefelsäure, der man etwas Äther zugegeben hatte, eingetropft. Die krystallin anfallende weisse Substanz war nach einmaligem Umlösen aus Methanol rein und schmolz bei 201—202°. Die Mischprobe mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat von 1,3-Diphenyl-2,4-dioxo-cyclopentan (VIII)[1]) zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Es wurden 145 mg reine Substanz gewonnen. Auf die Untersuchung der entstandenen Neutralstoffe (Hauptprodukt) wurde in diesem Zusammenhange verzichtet.

Die zur Abtrennung des 1,3-Diphenyl-2,4-dioxo-cyclopentans verwendete Kupfer-Verbindung (IX)[2]) lässt sich infolge Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Solventien nicht durch Umkrystallisieren reinigen. Man gewinnt sie indessen auf die folgende Weise leicht analysenrein. Zur filtrierten Lösung von 250 mg reinstem Diketon (VIII) in 10 cm³ reinstem Methanol gibt man eine in der Wärme bereitete filtrierte Lösung von 220 mg Kupfer(II)-acetat in 30 cm³ reinstem Methanol noch heiss zu, wobei die Abscheidung der Kupfer-Verbindung sofort einsetzt. Durch kurzes Rühren sorgt man für gute Durchmischung und lässt 2 Tage verschlossen stehen. Man dekantiert hierauf von der gelbbraunen Fällung ab, kocht noch dreimal mit je 15 cm³ reinstem filtriertem Methanol kurze Zeit auf und giesst nach dem Absitzen der Fällung jedesmal sorgfältig ab. Zum Schluss kocht man noch eine halbe Stunde mit 25 cm³ filtriertem 96-proz. Äthanol, saugt noch heiss ab und wäscht die Kupfer-Verbindung mehrmals mit filtriertem Äther.

Vor der Kupfer-Bestimmung in der *Pregl*schen Mikromuffel wurde 2 Stunden lang im Vakuum bei 60° getrocknet.

11,204 mg Subst. gaben 1,641 mg CuO

$(C_{17}H_{13}O_2)_2Cu$ Ber. Cu 11,31 Gef. Cu 11,70%

Thermische Wasserabspaltung aus 2,4-Diphenyl-5-oxy-cyclo-pentan-1,3-dion (IV) durch Kurzwegdestillation.

Die von uns früher mitgeteilte Darstellung des 2,4-Diphenyl-5-oxy-cyclopentan-1,3-dions (Isomerengemisch)[3]) liess sich wesentlich vereinfachen und verbessern:

13,2 g fein pulverisiertes 2,4-Diphenyl-cyclopentan-1,3,5-trion[4]) werden in der Wärme in 270 cm³ 2-n. Natriumcarbonatlösung gelöst und mit weiteren 30 cm³ quantitativ in ein Hydriergefäss von ca. 1 Liter Inhalt übergeführt. Man stellt kurze Zeit in Eiswasser ein, wobei sich beim Rühren das hellgelbe Enol-Natriumsalz zum grossen Teil ausscheidet. Nach Zugabe von etwa 5 g *Raney*-Nickel, das man durch wiederholtes Aufschlämmen mit destilliertem Wasser von Alkohol befreit hat, wird bei Zimmertemperatur

[1]) *S. Eskola*, Suomen Kem. [B] **15**, 19 (1942); C. **1943**, II, 896.
[2]) Vgl. *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 502 (1944).
[3]) Helv. **27**, 501 (1944). [4]) *L. Claisen* und *Th. Ewan*, l. c.

hydriert. Es werden in 7 Stunden 20 Minuten 1060 cm³ Wasserstoff, d. h. nahezu die für eine Molekel berechnete Menge von 1120 cm³ aufgenommen; die Hydrierung kommt damit zum Stillstand, die Lösung ist klar und farblos geworden. Man saugt vom Katalysator unter Zuhilfenahme von warmem Wasser (ca. 60°) quantitativ ab und lässt das Filtrat aus einem Tropftrichter in ein 2 Liter-Becherglas, das mit 400 cm³ 2-n. Schwefelsäure beschickt und mit einem gut wirkenden Rührer versehen worden ist, rasch eintropfen. Die krystallinische Abscheidung der Substanz wird durch Zusatz von etwas Äther zur Schwefelsäure begünstigt. Nach mehrstündigem Stehen saugt man die weisse Substanz von der inzwischen völlig klar gewordenen Flüssigkeit ab und wäscht mit ca. 60° warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus aus. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid im Vakuum werden 12,6 g krystallisiertes Ketol (IV) vom Smp. 170—172° entsprechend einer Ausbeute von 94% der Theorie erhalten. Die Substanz stellt höchstwahrscheinlich ein Mischkrystallisat von Stereoisomeren dar.

Anhydrisierung: 2,0 g des vorigen Präparates (IV) vom Smp. 170—172° wurden in einem Sublimationsapparat, dessen Kühlzapfen etwa 2,5 cm vom geheizten Mantel entfernt ist, während 5 Stunden in einem auf 185—190° gehaltenen Bad im Wasserstrahl-Vakuum destilliert. Die auf der Kühlfläche krystallin niedergeschlagene Substanz wog 1,30 g. Sie schmolz zwischen 80 und 100°. Aus 8 derartigen Ansätzen resultierten 10,7 g Rohdestillat. Zur Trennung des Gemisches erwärmt man am Rückfluss mit 25 cm³ Ligroin, wobei das schon früher beschriebene intensiv gelbe Anhydrisierungsprodukt[1]), das 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) (XI), praktisch ungelöst bleibt. Man lässt die Mischung auf ca. 60° abkühlen und saugt die Lösung möglichst rasch durch einen vorgewärmten *Büchner*-Trichter von den gelben Krystallen ab. Der Inhalt der Nutsche wird in analoger Weise noch ein zweites Mal mit 20 cm³ warmem Ligroin ausgezogen. Nach dem Umlösen aus viel Methanol unter starkem Einengen erhält man 4,3 g reines Anhydrisierungsprodukt (XI) vom Smp. 144—145°. Die vereinigten Ligroin-Auszüge werden mit wenig Äther (auskrystallisierte Substanz wird zuvor am Rückfluss gelöst) in einen *Claisen*-Schwertkolben übergeführt, die Lösungsmittel vollständig verjagt und der Rückstand der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 130—135° und einem Druck von 0,01 mm gingen 4,4 g blassgelbes Öl über, das alsbald vollständig krystallisierte (Rohsmp. 67—71°). Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man vollkommen reine Substanz vom Smp. 71—72° in farblosen, schillernden Blättchen. Sie erwies sich nach Mischprobe und sonstigem Verhalten als identisch mit dem schon lange bekannten 1,4-Diphenyl-2-oxo-buten-(3)[2]).

Zur exakteren Charakterisierung wurden 1,25 g des reinen Materials in 25 cm³ Benzol an *Raney*-Nickel bei 18° hydriert[3]). Nach 10 Minuten war die für 1 Molekel berechnete Menge Wasserstoff bereits aufgenommen. Die Hydrierung kam praktisch zum Stillstand und wurde nach 1½ Stunden abgebrochen. Die Aufarbeitung ergab nach dem Verjagen der Lösungsmittel ein farbloses Öl, welches beim Anreiben mit wenig kaltem Methanol 0,92 g krystallisiertes Keton abschied. Durch Umlösen aus wenig Methanol erhält man das 1,4-Diphenyl-butanon-(2) in prächtig glänzenden Blättchen vom Smp. 41—41,5°, welche mit einem Präparat anderer Herkunft[4]) keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Bromierung des ungesättigten Diketons (XI) mit Brom-succinimid. 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-2-bromo-cyclopenten-(4) (VII).

500 mg (= 2 mMol) 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) und 360 mg (= 2 mMol) reinstes N-Bromsuccinimid wurden in 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff 48 Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 4 cm³

[1]) Vgl. *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 502 (1944).

[2]) Das Vergleichspräparat verdanken wir Hrn. *P. Weis*.

[3]) Die glatte Hydrierbarkeit von Benzyl-styryl-keton zu 1,4-Diphenyl-butanon-(2) wurde im hiesigen Institut bereits früher von Hrn. *P. Weis* in anderem Zusammenhang festgestellt.

[4]) Das Vergleichspräparat verdanken wir Hrn. *P. Weis*.

Äther digeriert und die entstandene gelbe Lösung vom krystallisiert zurückbleibenden Succinimid sorgfältig abgegossen. In gleicher Weise wurde noch dreimal mit je 4 cm³ Äther behandelt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen nach dem Verdampfen des Äthers ein tiefgelbes Öl, welches in 25 cm³ 65—70° warmem Ligroin aufgenommen und von wenig mitgegangenem Succinimid durch Filtration (vorgewärmter Trichter) getrennt wurde. Nach dem Einengen und Stehen krystallisierten 400 mg gelbe, prachtvoll schillernde Blättchen des Bromketons (VII) vom Smp. 85—88° aus. Die Aufarbeitung der Mutterlauge ergab noch 50 mg weniger reine Substanz vom Smp. 78—82°, womit die Ausbeute ca. 70% der Theorie betrug. Eine kleine Probe wurde noch zweimal aus Ligroin umgelöst und schmolz dann bei 89—90°. Das erhaltene Bromprodukt war identisch mit dem von *S. Eskola*[1]) auf anderem Wege erhaltenen Körper. Das nach ihren Angaben dargestellte Material gab mit dem unseren keine Schmelzpunktserniedrigung.

Ketoderivate des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentens-(4) (XI).

Phenylhydrazon (XVI). 620 mg (= 2,5 mMol) des ungesättigten Diketons (XI) werden in 10 cm³ reinstem Methanol im Schliffkölbchen am Rückflusskühler kurz aufgekocht und 560 mg (= 5,1 mMol) frisch destilliertes Phenylhydrazin in 5 cm³ Methanol und 0,5 cm³ Eisessig gelöst unter Anwendung von weiteren 5 cm³ Methanol und 0,5 cm³ destilliertem Wasser zugegeben. Die Farbe der Lösung schlägt in helles Rot um. Schon nach kurzem Erwärmen ist alle Substanz in Lösung gegangen. Man kocht im ganzen 1½ Stunden und lässt dann bis zum andern Tag stehen, wobei das Phenylhydrazon in orangegelben Nadeln anfällt.

Nach dem Trocknen an der Luft erhält man 750 mg Krystalle, entsprechend einer Ausbeute von 90% der Theorie. Die Verbindung lässt sich aus Benzol, noch vorteilhafter aber aus Methanol, umlösen. Sie schmilzt unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 163—164°.

3,419; 4,101 mg Subst. gaben 10,217; 12,287 mg CO_2 und 1,681; 2,048 mg H_2O
4,070 mg Subst. gaben 0,296 cm³ N_2 (19°, 734 mm)

$C_{23}H_{18}ON_2$	Ber. C 81,63	H 5,36	N 8,28%
	Gef. „ 81,55; 81,76	„ 5,50; 5,59	„ 8,21%

Semicarbazon (XV). 2,75 g reines 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) (XI) werden mit 1,49 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1,20 g Kaliumacetat in 30 cm³ reinstes Methanol eingebracht und die Mischung 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen setzt beim Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation ein. Sie lässt sich durch vorsichtiges Zuspritzen von Wasser vervollständigen. Nach 24-stündigem Stehen saugt man ab, wäscht die hellgelbe fein-krystalline Substanz mehrfach mit heissem Wasser aus und erhält nach dem Trocknen im Vakuum bei 70° 3,20 g rohes Semicarbazon, entsprechend 94% der Theorie. Zur Reinigung löst man in 180 cm³ heissem Methanol, filtriert und engt auf ein Volumen von ca. 25 cm³ ein. Es krystallisieren beim Stehen 2,85 g blassgelbe Blättchen. Zuweilen krystallisiert das Semicarbazon in krystall-methanolhaltigen, zu Drusen verwachsenen hellgelben Prismen, die an der Luft langsam verwittern. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsapparat wird das Krystall-Lösungsmittel bei 80° abgegeben, ohne dass hierbei Schmelzen eintritt.

Zur Analyse wurde noch dreimal aus Methanol umgelöst und 3 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet; die Substanz schmolz dann bei 186—188° unter Zersetzung und Gasentwicklung.

3,694; 3,355 mg Subst. gaben 9,541; 8,742 mg CO_2 und 1,571; 1,501 mg H_2O

$C_{18}H_{15}O_2N_3$	Ber. C 70,80	H 4,95%	
	Gef. „ 70,48; 71,11	„ 4,76; 5,01%	

[1]) *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 57.

Hydrierung des Semicarbazons (XV) zu (XII).

5,0 g reines, von Krystall-Methanol befreites Semicarbazon (XV) wurde in 400 cm³ heissem Äthanol gelöst, in die Hydrierflasche gegeben und durch Einstellen derselben in eine Kältemischung die in der Kälte sehr schwer lösliche Verbindung wieder in feiner Form abgeschieden. Damit wurde eine Übersättigung der Lösung bei Zimmertemperatur vermieden und die Gefahr des Unwirksamwerdens des Katalysators durch Abdeckung seiner Oberfläche mit auskrystallisierender Substanz ausgeschlossen. Nach Zugabe von gealtertem *Raney*-Nickel wurde bei 18° mit Wasserstoff von schwachem Überdruck geschüttelt, bis nach 250 Minuten die für 1 Mol berechnete Menge von 430 cm³ Wasserstoff aufgenommen war. Das gebildete weisse Dihydroprodukt hatte sich teilweise als feiner Film abgeschieden, so dass zur Abtrennung vom Katalysator mehrmals mit frischem Äthanol (insgesamt wurden 400 cm³ benötigt) aufgekocht werden musste. Aus dem vereinigten alkoholischen Filtrat schieden sich nach vorsichtigem Einengen im Vakuum auf ein Volumen von ca. 30 cm³ und 8-stündigem Stehen unter gelegentlichem Umrühren 3,5 g fast farbloses Dihydro-Semicarbazon (XII) vom Smp. 188—196° (sofortige Zersetzung) aus.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus reinstem Methanol umgelöst. Das vollkommen farblose, grob-krystalline Präparat schmolz nach Einstellen in den vorgeheizten Block bei 215—216° unter baldiger Gelbfärbung und Gasentwicklung.

4,047 mg Subst. gaben 10,417 mg CO_2 und 2,115 mg H_2O
2,729 mg Subst. gaben 0,330 cm³ N_2 (22°, 744 mm)
$C_{18}H_{17}O_2N_3$ Ber. C 70,33 H 5,58 N 13,67%
Gef. „ 70,24 „ 5,85 „ 13,70%

Hydrolytische Spaltung des 2,4-Diphenyl-cyclopentan-1,3-dion-monosemicarbazons (XII) zum gesättigten Diketon (VIII).

307 mg reinstes Dihydro-Semicarbazon (XII) wurden in alkoholischer Schwefelsäure (2,4 cm³ reine konz. Schwefelsäure in 20 cm³ Äthanol) im Schliffkölbchen 5½ Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht. Die mit 30 cm³ destilliertem Wasser versetzte erkaltete Lösung ergibt beim Wegdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck gelbliche, harzige Tropfen. Das Rohprodukt wurde in 250 cm³ Äther aufgenommen, die vereinigten Äther-Auszüge durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser möglichst gründlich entsäuert und nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende weissgelbe Kruste gab nach dem Aufnehmen in 30 cm³ Methanol und Versetzen mit überschüssiger methanolischer Kupferacetat-Lösung alsbald die für die Kupfer-Verbindung des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans charakteristische rotbraune pulverige Fällung. (Das Ausgangsmaterial bildet unter den gleichen Bedingungen kein schwerlösliches Kupfersalz.) Die nach 5-stündigem Stehen abgesaugte, mit heissem Methanol ausgewaschene Kupfer-Verbindung wog 200 mg. Sie wurde in sehr verdünntem wässrigem Ammoniak gelöst und die filtrierte Lösung in überschüssige 4-n. Schwefelsäure, der ein wenig Äther zugefügt worden war, unter mechanischem Rühren eingetropft. Nach 3-stündigem Rühren liessen sich 160 mg farblose Kryställchen von reinem 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan absaugen, entsprechend einer Ausbeute von 64%. Einmal aus Methanol umgelöst, schmolz die Substanz bei 200—201°. Die Mischprobe mit auf anderem Wege bereitetem 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan[1]) gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dehydrierung des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans (VIII) mit Selendioxyd.

1,25 g 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan[2]) wurden in 15 cm³ reinstem Dioxan mit 0,56 g Selendioxyd 4½ Stunden im Einschlussrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten

[1]) Suomen Kem. [B] **15**, 19 (1942); C. **1943**, II, 896.
[2]) Siehe die im folgenden gegebene Darstellung.

wurde der Rohrinhalt unter Zugabe von Methanol vom abgeschiedenen Selen abfiltriert und das nach dem Abdampfen der Lösungsmittel zurückbleibende dunkle Harz der Kurzwegdestillation unterworfen. Bei 160° Badtemperatur und einem Druck von 0,5 mm erhielt man nach 4 Stunden 600 mg selenhaltiges, harziges Destillat. Man behandelte mit 4 cm³ siedendem Essigester, filtrierte vom ungelösten ab und liess das gelbe Filtrat im Schälchen verdunsten. Nach dem Aufnehmen des anfallenden Materials in kaltem Essigester, Filtrieren und Einengen der Lösung auf ca. 4 cm³, krystallisierten beim langsamen Versetzen mit Ligroin-Petroläther (1:2) feine gelbe Nädelchen, die nach erneutem Umlösen bei 140—141° schmolzen; es wurden insgesamt 105 mg isoliert. Die Mischprobe mit dem auf S. 391 beschriebenen 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) (XI) gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Ausgangsmaterial war also teilweise zum ungesättigten Diketon (XI) dehydriert worden.

Aus den Mutterlaugen krystallisierte beim Verdunsten noch ein zweiter tiefgelber Körper vom Smp. 118—119°, der vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Kondensation des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans (VIII) mit p-Nitroso-dimethylanilin zu (VI).

2,50 g Diketon (VIII) werden mit 1,57 g p-Nitroso-dimethylanilin in 35 cm³ absolutem Äthanol nach Zugabe von 5 Tropfen reinstem Pyridin 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. Beim Stehen über Nacht bei 0° scheiden sich 2,15 g gelb-grünstichiges Rohprodukt aus, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit 3 cm³ absolutem Äthanol von der dunkelfarbigen Mutterlauge getrennt wird. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Zugeben von 0,30 g p-Nitroso-dimethylanilin nebst 3 Tropfen Pyridin und Digerieren des nach 3-stündigem weiteren Erhitzen und nachherigem starken Einengen verbleibenden harzigen Rückstandes mit Äther noch 0,33 g olivgrünes Rohprodukt, womit sich die Ausbeute auf 65% erhöht. Zur Reinigung löst man in 5 cm³ reinstem Phenol, ohne indessen eine Temperatur von 140° zu überschreiten, lässt auf ca. 50° abkühlen und versetzt unter Rühren langsam mit 16 cm³ absolutem Äther. Nach 2-stündigem Stehen saugt man ab, wäscht mit 3-mal 3 cm³ Äther anhaftendes Phenol weg und erhält 2,4 g Kondensationsprodukt (VI) als graustichiges Krystallpulver.

Zur Analyse wird noch dreimal in analoger Weise umgelöst. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 368 ± 5°, sofern man in den vorgeheizten Block einbringt. Bei langsamem Erhitzen tritt schon bei 270° allmählich Dunkelfärbung und Zersetzung ein.

3,893 mg Subst. gaben 11,270 mg CO_2 und 2,099 mg H_2O
6,207 mg Subst. gaben 0,425 cm³ N_2 (26°, 735 mm)

$C_{25}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 78,51	H 5,80	N 7,32%
	Gef. „ 79,00	„ 6,03	„ 7,56%

Kondensation des 1,3-Diphenyl-2,4,5-trioxo-cyclopentans[1]) mit p-Amino-dimethylanilin.

264 mg Triketon (Ia) werden mit 140 mg reinstem p-Amino-dimethylanilin und 3 Tropfen absolutem Pyridin in 2 cm³ absolutem Äthanol 2 Stunden am Rückfluss erwärmt. Nach einigem Stehen in der Kälte saugt man die abgeschiedenen dunkelroten Krystalle ab und krystallisiert aus wenig siedendem Äthanol um. Das Kondensationsprodukt bildet dunkelrote Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 122—124° nach vorherigem leichten Sintern zwischen 120 und 122°.

Zur Analyse wurde noch viermal aus Äthanol umgelöst und schliesslich 1 Stunde im Vakuum bei 60° getrocknet.

$C_{25}H_{22}O_2N_2$	Ber. C 78,51	H 5,80	N 7,32%
	Gef. „ 77,55; 77,52; 77,04	„ 6,30; 6,24; 6,41	„ 6,89%

Die gefundenen Analysenwerte stimmen mit den für das erwartete Mono-p-dimethylamino-anil des Triketons (Ia) berechneten Zahlen nicht überein. Die Verhältnisse wurden nicht näher untersucht.

[1]) *L. Claisen* und *Th. Ewan*, A. **284**, 250 (1895).

Darstellung von 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) durch Reduktion des 1,3-Diphenyl-2,4,5-triketo-cyclopentan-mono-semicarbazons (V) nach *Wolff-Kishner*.

Semicarbazon des 1,3-Diphenyl-2,4,5-triketo-cyclopentans. In einem mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer versehenen Dreihalskolben löst man 105,6 g reines Triketon (I)[1] in 400 cm³ Äthanol durch Erwärmen auf und gibt im Verlauf von 3 Stunden eine vom ausgefallenen Kaliumchlorid abfiltrierte Lösung von Semicarbazid-acetat, bereitet durch Umsetzung von 52,8 g Semicarbazid-hydrochlorid mit 52,0 g wasserfreiem Kaliumacetat in 350 cm³ Äthanol, bei 70° zu. Nach weiterem 12-stündigem Rühren bei 70° wird mit Eis-Kochsalz-Mischung intensiv gekühlt, wobei sich das Semicarbazon bei fortgesetztem Rühren in etwa 4 Stunden in Krystall-Alkohol enthaltenden Körnern abscheidet. Zur Befreiung vom Krystall-Lösungsmittel behandelt man das isolierte Produkt mit 400 cm³ siedendem Wasser, saugt ab und wäscht die amorph gewordene Substanz noch zweimal mit je 200 cm³ heissem Wasser aus. Nach dem Trocknen im Vakuum auf dem Wasserbad erhält man 94 g des Semicarbazons als blassgelbes Pulver, das für die anschliessende Spaltung genügend rein ist. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen und nochmaliges Umlösen weitere 13 g reine Substanz gewinnen.

Zur Analyse wurde eine kleine Menge viermal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und zur Entfernung des gebundenen Lösungsmittels 4 Stunden im Vakuum auf 130—140° erhitzt. Das Präparat schmolz unter Zersetzung unscharf zwischen 205—210°.

4,609 mg Subst. gaben 11,391 mg CO_2 und 1,964 mg H_2O
3,217 mg Subst. gaben 0,378 cm³ N_2 (21,5°, 737 mm)

$C_{18}H_{15}O_3N_3$ Ber. C 67,28 H 4,71 N 13,08%
Gef. „ 67,44 „ 4,77 „ 13,21%

Spaltung des Semicarbazons (V) zum Diketon (VIII). In einem Dreihalskolben, der einen mit Natronkalkrohr abgeschlossenen Rückflusskühler trägt, löst man 25,3 g Natrium in 350 cm³ absolutem Isoamylalkohol. Durch vorsichtiges Eintragen der Natriumschnitzel unter Kühlung lässt sich die Temperatur der Lösung unter dem Schmelzpunkt des Natriums halten. Zur vollständigen Lösung der letzten Reste muss zum Schluss im Ölbad zum Sieden erwärmt werden. Man lässt alsdann auf 100° abkühlen, fügt 107 g Semicarbazon (V) auf einmal hinzu und erwärmt im Bad langsam wieder auf 150°. Die unter anfänglich stärkerem Aufschäumen erfolgende Stickstoffentwicklung klingt nach einer halben Stunde merklich ab; man erwärmt aber noch 12 Stunden zum schwachen Sieden.

Nach dem Abkühlen schüttelt man das Enol-Natriumsalz des gebildeten Diketons mit 500 cm³ Wasser aus. Den wässrigen Auszug extrahiert man mit 300 cm³ Äther, um den grössten Teil des gelösten Amylalkohols zu entfernen. Der Äther-Auszug wird zur Amylalkohol-Schicht gegeben und diese noch viermal mit je 500 cm³ 0,5-n. Natronlauge ausgeschüttelt. Durch Extraktion mit insgesamt 750 cm³ Äther befreit man in einem zweiten Scheidetrichter auch diese alkalischen Auszüge von der Hauptmenge des gelösten Amylalkohols.

Zur Abscheidung des Diketons lässt man die vereinigten wässrigen Auszüge langsam in 2 Liter 4-n. Schwefelsäure einfliessen, in der gleichzeitig kräftig gerührt wird. Die blassgelbe pulverige Fällung wird nach 1-tägigem Stehen abgesaugt, mit 3 Liter heissem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Man erhält 94 g gelbes Rohprodukt. Zur vorläufigen Reinigung kocht man ½ Stunde mit 150 cm³ Aceton auf und saugt nach 14-stündigem Stehen ab. Die noch immer gelbstichige krystallisierte Substanz wiegt nach dem Trocknen 60—70 g; die dunkelfarbige Mutterlauge wird verworfen.

Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus 1,5 Liter siedendem Aceton unter jeweiligem Einengen auf ein Volumen von 200 cm³ und Aufarbeitung der Mutterlaugen erhält

[1]) *L. Claisen* und *Th. Ewan*, A. **284**, 250 (1895).

man schliesslich 52 g vollkommen reines Diketon in Form von schneeweissen verfilzten Nädelchen vom Smp. 200—202°. Die Ausbeute entspricht 62% bezogen auf die Menge des verarbeiteten Semicarbazons oder 52% bezogen auf das ursprünglich eingesetzte Triketon.

Die erhaltene Substanz ist nach Schmelzpunkt und Eigenschaften identisch mit 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII)[1]).

Ein Teil der Mikroanalysen wurde im hiesigen Institut von den HH. *E. Iselin, B. Prijs, Ch. Zickendraht* und *M. Mathez* ausgeführt.

Zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-diketone.

In der vorangehenden Mitteilung[2]) befassten wir uns eingehend mit der Konstitutionsermittlung des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans (I). Diese Verbindung war schon früher von *S. Eskola*[3]) beschrieben und im Sinne der Diketonformel (I) aufgefasst worden[4]); diese Deutung liess sich aber in Anbetracht des ungewöhnlichen chemischen Verhaltens dieses Körpers[5]) und unter Berücksichtigung neuerer Arbeiten auf diesem Gebiet[6]) noch anfechten. Neben der Diketonformel (I) mussten wir insbesondere die isomeren Lactonformeln (Ia) und (Ib) in die Diskussion einbeziehen; auch eine Art Tautomerie zwischen Diketon- und Enol-lacton-Form schien nicht ausgeschlossen. Obwohl wir die Verbindung durch vorsichtigen Abbau des in seiner Struktur gesicherten 2,4-Diphenyl-1,3,5-trioxo-cyclopentans[7]) auf verschiedenen Wegen erhalten konnten[8]), war damit die Diketonformel (I) noch nicht endgültig bewiesen. Die Unsicherheit der Beweisführung rührte davon her, dass cyclische Polyketone oft die Tendenz zeigen, sich in isomere Lactone umzulagern. Obwohl die den besonderen Verhältnissen angemessene Nachprüfung des Beweisganges uns schliesslich zur Ablehnung der erwähnten Lactonformeln (Ia) und Ib) zugunsten der Diketonformel (I)

[1]) Darstellung des Vergleichspräparates nach *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 52.

[2]) Helv. **29**, 383 (1946).

[3]) *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 24 und 52; *S. Eskola*, Suomen Kem. [B] **15**, 17 (1942); C. **1943**, II, 896.

[4]) Vgl. auch *A. Maeder*, Helv. **29**, 121 (1946).

[5]) Vgl. *S. Eskola*, Diss.; ferner *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, l. c.

[6]) Vgl. *P. Ruggli* und *A. Maeder*, Helv. **26**, 1476 (1943), und *P. Ruggli* † und *Ch. Zickendraht*, Helv. **28**, 1377 (1945).

[7]) *L. Claisen* und *Th. Ewan*, A. **284**, 250 (1895).

[8]) *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 499 (1944), und Helv. **29**, 383 (1946).

zwang, schien es wünschenswert, den endgültigen Entscheid durch den weiteren reduktiven Abbau des Diketons (I) zu erbringen.

Ein eindeutiges Resultat liess sich in dieser Hinsicht von der katalytischen Hydrierung erwarten: Enol-lactone gehen dabei erfahrungsgemäss[1]) unter hydrierender Sprengung des Lactonrings in gesättigte Carbonsäuren über[2]), während aus einem Diketon der Formel (I) Ring-alkohole (also Neutralkörper) entstehen müssen.

Das Diketon (I) liess sich aber unter Normalbedingungen weder an *Raney*-Nickel in Äthanol noch an Platin in Dioxan oder Eisessig hydrieren. Wir gingen deshalb zur Druckhydrierung bei erhöhter Temperatur über. Da bei Verwendung eines Platinoxyd-Katalysators unter schärferen Bedingungen aromatische Kerne leicht angegriffen werden, benutzten wir das harmlosere *Raney*-Nickel. Unter 50 Atm. Wasserstoff-Druck verlief die Hydrierung schon bei 50° mit präparativ ausreichender Geschwindigkeit, wobei nahezu 8 Atome Wasserstoff aufgenommen wurden. Das Hydrierungsprodukt bestand fast ausschliesslich aus Neutralstoffen. Die Chromatographie an Aluminiumoxyd gab bei der Elution mit Petroläther ein fast farbloses Öl, aus welchem beim Stehen reichlich eine Substanz vom Rein-Smp. 55—56° auskrystallisierte. Nach den gefundenen Analysenzahlen enthielt sie nur noch 1 Sauerstoffatom pro Molekel. Sie reagierte leicht mit 1 Mol p-Nitro-benzoylchlorid in Pyridin zu dem Ester (III) und mit 1 Mol Phenylisocyanat zum Phenylurethan (IV). Sie enthält also ein alkoholisches Hydroxyl.

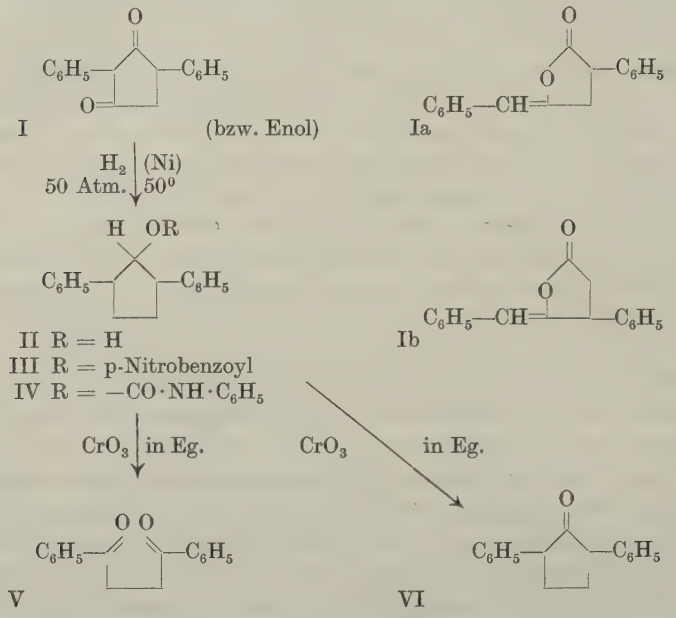
Es ist ohne weiteres klar, dass auf Grund der Lactonformeln (Ia) und (Ib) die Bildung eines Alkohols durch Hydrierung ausgeschlossen ist; die Entstehung eines Mono-oxy-cyclopentans kann aber ausgehend von der Diketonformel (I) einwandfrei erklärt werden. Das leicht enolisierbare gesättigte Diketon (I) gibt offenbar in erster Stufe, gleichgültig an welcher Carbonylgruppe die Hydrierung einsetzt, ein β-Oxy-keton, das als solches leicht Wasser abspaltet. Diese Anhydrisierung wird möglicherweise auch durch den benachbarten Phenylrest begünstigt, da sich die entstehende Doppelbindung in Konjugation zu den Kerndoppelbindungen ausbilden kann. Das intermediär auftretende ungesättigte Keton wird sofort zu einem gesättigten Monoketon und dieses schliesslich zum entsprechenden Cyclopentanol weiterhydriert, womit die Hydrierung in Übereinstimmung mit dem Experiment zum Stehen kommt. Welche von den beiden im Diketon (I) ursprünglich vorhandenen Ketogruppen in der eben beschriebenen Weise wegreduziert wird[3]),

[1]) *C. Mannich* und *A. Butz*, B. **62**, 461 (1929); *Walter A. Jacobs* und *Albert B. Scott*, J. Biol. Chem. **87**, 601 (1930).

[2]) Diese Aufspaltung verläuft in den meisten Fällen nicht glatt, indem zum Teil einfach das gesättigte Lacton gebildet wird. Vgl. *Jacobs* und *Scott*, l. c.

[3]) Vgl. in diesem Zusammenhang: *Hans A. Weidlich* und *Margot Meyer-Delius*, B. **74**, 1195 (1941); ferner *Hans A. Weidlich*, Z. angew. Ch. **58**, 30 (1945).

liess sich mit Sicherheit nicht voraussagen. Die Stellung der Hydroxylgruppe war also zunächst noch ungewiss.



Aufschlussreich in dieser Hinsicht war das Verhalten dieses Alkohols bei der Oxydation. Wir oxydierten die chromatographisch gereinigte Verbindung mit der zur Überführung ins Keton berechneten Menge Chromtrioxyd in stabilisiertem Eisessig bei Zimmertemperatur. Zur Isolierung des entstandenen Ketons behandelten wir die erhaltenen Neutralprodukte erschöpfend mit *Girard*-Reagens T, wobei sich bemerkenswerterweise der grösste Teil derselben nicht umsetzte. Aus der *Girard*-Fraktion gewannen wir nach der üblichen Aufarbeitung eine in prachtvollen Nadeln krystallisierende farblose Substanz vom Smp. 142°, die aber auf Grund der Analysenergebnisse nicht das erwartete Diphenyl-cyclopentan-on darstellen konnte. Die eingehende Untersuchung ergab die Identität des über die *Girard*-Verbindung abgetrennten Ketons mit dem schon lange bekannten 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan[1]). Bei der Oxydation war also aus einem 1,3-Diphenyl-cyclopentan-ol ein offenkettiges symmetrisches 1,4-Diketon entstanden!

Damit aber ist die Stellung des Alkohol-Hydroxyls augenblicklich eindeutig im Sinne der Formel (II) entschieden; der Ringalkohol vom Smp. 55—56° ist demgemäss ein 1,3-Diphenyl-cyclopentan-ol-(2), wobei allerdings die sterische Lage der Substituenten vorderhand noch nicht abgeklärt ist.

[1]) *C. Paal* und *Heinrich Schulze*, B. **33**, 3798 (1900).

Neben Dibenzoyl-äthan (V) war aber bei der Oxydation auch das erwartete 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) (VI) entstanden. Es fand sich in dem bei der *Girard*-Trennung nicht umgesetzten Neutralteil als Körper vom Smp. 89—91°. Die Tatsache, dass dieses Keton nicht mit *Girard*-Reagens T abgetrennt werden konnte, ist eine Bestätigung für die 2-Stellung der Carbonylgruppe, für die sich im Gegensatz zur 4-Stellung infolge beiderseitiger Flankierung durch je eine phenylsubstituierte Methylengruppe eine wesentliche Behinderung der Ketofunktion erwarten liess[1]).

Wie aus dem ausführlich besprochenen Oxydationsversuch hervorgeht, ist bemerkenswerterweise das intermediär entstehende 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) bei Zimmertemperatur gegen Chromtrioxyd in Eisessig nicht beständig. Die tiefergreifende Weiteroxydation führt unter eigenartiger Ringsprengung und Verlust des Kohlenstoffatoms 2 zu 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V) nebst Carbonsäuren. Dies folgt eindeutig aus der Tatsache, dass aus 1,3-Diphenyl-cyclopentan-ol-(2) (II) bei Gegenwart überschüssigen Chromtrioxyds kein 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) isoliert werden konnte, dagegen mit 25% Reinausbeute 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V) (neben nicht näher untersuchten sauren Oxydationsprodukten).

Nachdem sich Chromtrioxyd zur Gewinnung des Monoketons (VI) aus 1,3-Diphenyl-cyclopentan-ol-(2) (II) als ungünstig erwiesen hatte, versuchten wir die Oxydation dieses Alkohols mit Aceton bei Gegenwart von Aluminium-phenolat[2]) in Benzol nach *Oppenauer*. Selbst nach 40-stündigem Kochen konnte jedoch nur das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Die Gründe für die Reaktionsträgheit dieser Oxygruppe in 2-Stellung sind anscheinend die nämlichen, wie sie für die 2-Ketogruppe im 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) (VI) bereits erörtert worden sind.

Nachdem die Struktur des gesättigten Diketons (I) eindeutig gesichert war, versuchten wir auch auf anderem Wege den Anschluss an bekannte Verbindungen der Cyclopentanreihe herzustellen. Aussichtsreich in dieser Richtung schien die Umsetzung des Diketons (I) mit Phenyl-Magnesiumbromid. Wie zu erwarten war, trat dabei nur ein neuer Phenylrest ein, da die enolisierbare Ketogruppe zufolge *Zerewitinoff*'scher Reaktion des aciden Wasserstoffatoms blockiert wird; bei der Aufarbeitung tritt von selbst Wasserabspaltung ein und es bildet sich ein Triphenyl-cyclopenten-on als gut krystallisierender blassgelber Körper vom Smp. 148—149°. Dieses ungesättigte Keton erwies sich entgegen unseren Erwartungen und trotz grösster Ähnlichkeit als isomer mit dem von *C. F. Koelsch* und *T. A. Geissmann*[3]) beschriebenen 1,2,3-Triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) vom Smp. 142—143° (Mischprobe).

Mit N-Brom-succinimid reagiert das von uns erhaltene Triphenyl-cyclopenten-on leicht unter Bildung eines Mono-bromsubstitutionsproduktes vom Smp. 146—149° (Zersetzung).

Über die Konstitution des erhaltenen Triphenyl-cyclopenten-ons als auch des Bromsubstitutionsproduktes kann auf Grund dieser wenigen Resultate noch nichts Genaues ausgesagt werden.

---

[1]) *A. Raul Poggi*, G. **72**, 282 (1942).

[2]) Darst. des Aluminium-phenolats nach *H. G. Fuchs* und *T. Reichstein*, Helv. **26**, 523 (1943).

[3]) J. Org. Chem. **3**, 480 (1938).

Experimenteller Teil.

Druckhydrierung von 2,4-Diphenyl-1,3-dioxy-cyclopentan (I); 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) (II).

25 g reines 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan[1]) wurden in 200 cm³ käuflichem Methanol gelöst und nach Zugabe von 5 g *Raney*-Nickel in einem heizbaren Hydrierautoklaven bei 50° mit Wasserstoff von 50 Atm. Überdruck geschüttelt. Die Hydrierung wurde manometrisch verfolgt und nach 10½ Stunden und einer Wasserstoffaufnahme von 9,7 l Wasserstoff (normal), entsprechend ca. 4 Molen, eine starke Verlangsamung der Reaktion festgestellt. Nach dem Erkalten wurde vom Katalysator quantitativ abfiltriert und der Methylalkohol vollständig — zuletzt im Vakuum — abdestilliert. Der Rückstand wurde noch warm in 1 l Äther aufgenommen, von etwas ungelöstem rotbraunem Harz abgegossen und die gelbstichige Ätherlösung nacheinander mit 100 cm³ 2-n. Salzsäure, dreimal mit je 250 cm³ 0,5-n. Natriumcarbonatlösung und zweimal mit je 150 cm³ Wasser neutral gewaschen. Aus den wässrigen Auszügen wurden allfällig mitgegangene Neutralsubstanzen durch Extraktion mit frischem Äther zurückgewonnen. Die vereinigten Ätherauszüge wurden schliesslich mit 40 g Magnesiumsulfat getrocknet; sie hinterliessen nach dem Abdestillieren des Äthers 21,0 g Neutralstoffe als blassgelbes Öl, das auch nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank nicht krystallisierte.

Wir chromatographierten deshalb eine kleine Probe an Aluminiumoxyd nach der Durchlaufmethode:

Fraktions-Nr.	Eluiermittel	Rückstand
1	Petroläther	viel Öl
2	„	„ „ } nach einigem Stehen reichlich Krystalle
3—6	„	wenig Öl } vom Smp. 53—55°
7—8	„	Spur
9	P.Ä.-Benzol (1:1)	wenig Öl
10	„	„ „
11	Benzol	Spur Öl
12	Äther	Spur farblose Krystalle
13	„	—
14	Chloroform	—
15	Methanol	wenig bräunliches Öl; Spur farblose Krystalle beim Anreiben mit 1 Tropfen Methanol.

Da ungefähr 75% der Hydrierungsprodukte schon durch Petroläther von der Säule abgelöst wurden, konnte zur Isolierung des Körpers vom Smp. 53—55° die Chromatographie der Hauptmenge wesentlich abgekürzt werden.

Das in 250 cm³ absolutem Petroläther in der Wärme gelöste neutrale Öl wurde auf eine unter Petroläther bereitete Säule von 180 g Aluminiumoxyd gegeben und mit 12 Liter Petroläther erschöpfend eluiert. Nach dem Abdestillieren des Elutionsmittels und Vereinigen der Fraktionen erhielten wir 18,6 g eines blassgelben Öls, das nach dem Versetzen mit 10 cm³ Petroläther und Animpfen beim Stehen in der Kälte grossenteils krystallisierte. Nach dem Absaugen und raschen Auswaschen mit insgesamt 20 cm³ stark gekühltem Petroläther erhielten wir 11,25 g weisse Krystalle von schon ziemlich

[1]) Über die Darstellung vgl. unsere vorhergehende Arbeit, *P. Ruggli* † und *J. Schmidlin*, Helv. **29**, 383 (1946).

reinem 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) (II), entsprechend einer Ausbeute von nahezu 50% der Theorie. Nach einmaligem Umlösen aus Ligroin-Petroläther schmolz der Alkohol bei 53—54° und war für die weitere Untersuchung genügend rein.

Zur Analyse wurde eine kleine Menge noch dreimal aus Petroläther umgelöst und schliesslich 48 Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Präparat schmolz bei 55—56° scharf.

4,729 mg Subst. gaben 14,850 mg CO_2 und 3,289 mg H_2O

$C_{17}H_{18}O$ Ber. C 85,67 H 7,61%
Gef. „ 85,69 „ 7,78%

p-Nitrobenzoyl-Derivat (III). 500 mg des durch Chromatographie erhaltenen Öls wurden mit 2,5 g p-Nitro-benzoylchlorid und 1 cm³ reinstem Pyridin in 30 cm³ absolutem Benzol 1 Stunde auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit 40 cm³ Äther aufgenommen und nacheinander dreimal mit je 20 cm³ 0,5-n. Salzsäure, dreimal mit je 40 cm³ 0,5-n. Natronlauge und zuletzt mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt. Die mit 3 g Magnesiumsulfat getrocknete Benzol-Äther-Schicht hinterliess nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel ein mit fester Substanz durchsetztes, fast farbloses Öl, das beim Anreiben mit 5 cm³ warmem Ligroin 600 mg rohen Ester (III) abschied. Beim Umlösen aus Benzol-Ligroin krystallisierten 400 mg feine farblose Nadeln, die infolge Verunreinigung mit dem als Nebenprodukt entstandenen schwerlöslichen p-Nitro-benzoesäure-anhydrid zwischen 95—150° schmolzen.

Zur Reinigung wurde die Substanz in 100 cm³ absolutem Petroläther warm gelöst und an 12 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Elution mit Portionen von je 40 cm³ Petroläther ergab in den ersten beiden Fraktionen viel nicht krystallisierendes Öl; die sechs folgenden Fraktionen hinterliessen beim Wegdestillieren des Lösungsmittels farblose zu Drusen gruppierte Nädelchen. Nach dem Umlösen aus Petroläther wurden 160 mg feine farblose Nadeln vom Smp. 115—118° erhalten.

Zur endgültigen Reinigung des Esters wurde nochmals an 4,8 g Aluminiumoxyd in der beschriebenen Weise chromatographiert und die mit Petroläther abgelöste Substanz noch zweimal aus Petroläther umgelöst. Das so erhaltene Präparat war analysenrein und schmolz scharf bei 119,5—120°.

4,525 mg Subst. gaben 12,327 mg CO_2 und 2,301 mg H_2O
6,846 mg Subst. gaben 0,225 cm³ N_2 (26°, 743 mm)

$C_{24}H_{21}O_4N$ Ber. C 74,40 H 5,46 N 3,62%
Gef. „ 74,34 „ 5,69 „ 3,67%

Phenyl-urethan (IV). 600 mg 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) wurden mit 600 mg Phenylisocyanat 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Feuchtigkeitsausschluss erwärmt. Nach 24-stündigem Stehen wurde mit 5 cm³ warmem Benzin (Siedegrenzen 70—80°) angerieben und der entstandene voluminöse Krystallbrei nach einigem Stehen abgesaugt. Die 750 mg Rohprodukt gaben nach dem Umlösen aus warmem Benzin noch 550 mg farblose Nadeln vom Smp. 118—129°.

Zur weiteren Reinigung wurde noch zweimal aus wenig heissem Benzol (1 cm³) unter Versetzen mit heissem Benzin (4 cm³) und schliesslich zweimal aus siedendem Äther unter Zugabe von wenig Petroläther umkrystallisiert. Das Phenyl-urethan schmolz dann bei 137—138° (leichtes Sintern ab 136°). Zur Analyse wurde 12 Stunden im Vakuum über Paraffin und Calciumchlorid getrocknet.

3,935 mg Subst. gaben 11,577 mg CO_2 und 2,325 mg H_2O
6,635 mg Subst. gaben 0,233 cm³ N_2 (18°, 744 mm)

$C_{24}H_{23}O_2N$ Ber. C 80,64 H 6,49 N 3,92%
Gef. „ 80,30 „ 6,61 „ 4,03%

Oxydation von 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) (II) mit Chromtrioxyd. 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V); 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) (VI).

a) Mit der berechneten Menge Oxydationsmittel. 8,0 g des Alkohols (II) vom Smp. 53—54° wurden in 100 cm³ stabilisiertem Eisessig kalt gelöst und 150 cm³

1,81-proz. Chromtrioxyd-Eisessiglösung (d. h. 20% mehr als die berechnete Menge) zugegeben. Nach 48-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur liess sich kein Chromtrioxyd mehr nachweisen. Zur Aufarbeitung wurde der Eisessig im Schliffgerät im Vakuum bei einer Badtemperatur von 30—35° vollständig abdestilliert, der dunkelgrüne Rückstand mit insgesamt 200 cm³ Äther und 200 cm³ Wasser in einen grösseren Scheidetrichter übergeführt und die organische Substanz quantitativ in Äther (1 Liter) aufgenommen. Die blassgelbe Ätherlösung wurde hierauf nacheinander mit 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure, dreimal mit je 100 cm³ 0,5-n. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und dreimal mit je 50 cm³ Wasser gewaschen, diese wässrigen Auszüge zur Gewinnung mitgegangener organischer Substanz der Reihe nach mit 200 cm³ Äther geschüttelt und die vereinigten Ätherlösungen mit 30 g Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man nahezu 7 g eines zähen hellgelben Öls, aus welchem beim längern Stehen in der Kälte nur wenig farblose Nadeln auskrystallisierten.

Das Öl wurde deshalb zur Isolierung der Ketone mit 13,2 g *Girard*-Reagens T und 6,8 cm³ Eisessig in 120 cm³ absolutem Methanol 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Versetzen mit 120 g gestossenem Eis wurde im Kältebad auf —5° abgekühlt, mit einer eiskalten Lösung von 6,0 g Natriumcarbonat in 120 cm³ Wasser neutralisiert und die nicht umgesetzte Substanz mit insgesamt 750 cm³ vorgekühltem Äther bei —5° möglichst rasch ausgeschüttelt.

Die durch Ansäuern der wässrigen Phase mit 240 cm³ 4-n. Schwefelsäure nach 48-stündigem Stehen in Freiheit gesetzten Ketone wurden mit 750 cm³ Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung nacheinander mit 200 cm³ 2-n. Schwefelsäure, 200 cm³ Natriumcarbonatlösung und 150 cm³ Wasser gewaschen, mit 30 g pulverisiertem geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und nach dem Filtrieren der Äther aus einem herzförmigen Kölbchen mit Wurstansatz kontinuierlich abdestilliert. Der Rückstand wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen; bei 0,01 mm und einer Badtemperatur von 150—155° destillierten 2,65 g eines fast farblosen zähen Öls in die Vorlage, aus dem sich nach dem Aufnehmen in 40 cm³ Ligroin ca. 0,8 g einer farblosen Substanz gewinnen liess, die nach weiterem zweimaligem Umlösen aus viel heissem Ligroin in farblosen langen Nadeln vom Smp. 142—143° krystallisierte. Sie erwies sich durch Mischprobe als identisch mit 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V), das wir zum Vergleich aus trans-Dibenzoyläthylen durch Hydrierung an *Raney*-Nickel darstellten.

4,145 mg Subst. gaben 12,265 mg CO_2 und 2,194 mg H_2O

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber. C 80,65	H 5,92%
	Gef. „ 80,74	„ 5,92%

Die bei der *Girard*-Trennung erhaltene Ätherlösung der nichtketonigen Anteile wurde in der üblichen Weise neutral gewaschen und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende viskose Öl wog 3,95 g und ergab nach dem Anrühren mit 6 cm³ Ligroin und längerem Stehen 2,1 g weisse Krystalle vom Smp. 58—62°, die vom Ausgangsmaterial verschieden waren (Mischprobe). Nach mehrfachem Umlösen aus Benzin (Siedegrenzen 70—80°) krystallisierten zunächst farblose glänzende Blättchen vom Smp. 89—91°, die wir auf Grund wiederholter Analysen und nach ihrem sonstigen Verhalten als das zunächst erwartete 1,3-Diphenyl-cyclopentan-on-(2) (VI) ansehen. Aus der erkalteten Mutterlauge krystallisierte in zugespitzten derben Prismen noch ein zweiter Körper, der auch nach wiederholtem Umlösen unscharf zwischen 84—87° schmolz. Mit dem Keton vom Smp. 89—91° gibt diese Substanz keine Schmelzpunktserniedrigung. Ihre Analysenwerte stimmten ebenfalls auf ein Diphenyl-cyclopentan-on, so dass die beiden Körper möglicherweise leicht ineinander übergehende Cis-trans-Isomere[1]) darstellen; vielleicht liegt auch nur eine gewöhnliche Dimorphie vor.

[1]) Vgl. die Verhältnisse beim α,α'-Dimethyl-cyclohexanon, das stets ein Gleichgewichtsgemisch der Cis-trans-Isomeren darstellt: *R. Cornubert* und *P. Anziani*, C. r. **217**, 197 (1943).

Die erste Analyse bezieht sich auf die Substanz vom Smp. 89—91°, die zweite auf die Verbindung vom Smp. 84—87° :

4,306; 3,719 mg Subst. gaben 13,674; 11,760 mg CO_2 und 2,738; 2,265 mg H_2O

$C_{17}H_{16}O$ Ber. C 86,40 H 6,83%
Gef. „ 86,66; 86,29 „ 7,11; 6,81%

b) Oxydation von (II) bei Gegenwart überschüssigen Chromtrioxyds. 2,38 g 1,3-Diphenyl-cyclopentanol-(2) (II) vom Smp. 53—54° wurden im Schliffkolben in 160 cm³ 1,80-proz. Chromtrioxyd-Eisessiglösung bei Zimmertemperatur durch Umschwenken gelöst. Nach dreitägigem Stehen fiel die Perchromsäure-Reaktion noch positiv aus. Der Eisessig wurde im Vakuum bei 30° abdestilliert, der Rückstand wie unter a) beschrieben, in Äther und Wasser aufgenommen, die Ätherlösung neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers blieben 750 mg zum grössten Teil gut krystallisierte Substanz zurück, die nach dem Anreiben mit 2,5 cm³ warmem Methanol und mehrstündigem Stehen abgesaugt wurde. Man erhielt auf diese Weise 550 mg Krystalle vom Smp. 139—142°, die, abgesehen von einer geringfügigen Verunreinigung mit basischen Chrom(III)-Salzen, schon sehr reines 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan (V) darstellten. Die Ausbeute betrug 25% der theoretisch möglichen Menge. Die Mischprobe mit 1,4-Diphenyl-1,4-dioxo-butan anderer Herkunft gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (I) und Phenyl-Magnesiumbromid. Triphenyl-cyclopenten-on vom Smp. 148—149°.

Eine separat bereitete *Grignard*lösung aus 6,40 g Magnesium und 40,0 g reinstem Brombenzol in 75 cm³ absolutem Äther wird aus einem Tropftrichter in 20 Minuten zu einer kräftig gerührten Suspension von 12,5 g feinpulverisiertem 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan[1]) in 60 cm³ absolutem Äther zugetropft. Die Reaktionslösung gerät ins Sieden und es scheidet sich zunächst ein zähes harziges Produkt aus, das aber im weiteren Verlauf der Reaktion vollständig in Lösung geht. Man erwärmt im ganzen 7 Stunden unter mechanischem Rühren am Rückfluss und giesst dann das Reaktionsgut auf 100 g Eis, die sich in einem Scheidetrichter befinden. Mit insgesamt 60 cm³ 5-n. Salzsäure und 400 cm³ Äther-Benzol-Gemisch (1:1) gelingt es, die noch im Kolben zurückgebliebene Substanz quantitativ in den Schütteltrichter überzuführen. Nach 10 Minuten langem Durchschütteln lässt man die wässrige Phase ab und wäscht die Benzol-Äther-Lösung nacheinander dreimal mit je 50 cm³ 2-n. Natriumcarbonatlösung und zweimal mit je 50 cm³ Wasser. Diese wässrigen Auszüge werden zur Gewinnung eventuell mitgegangener Reaktionsprodukte der Reihe nach mit 50 cm³ Benzol geschüttelt und die Benzollösung schliesslich mit dem Benzol-Äther-Extrakt vereinigt. Nach dem Trocknen mit 20 g Magnesiumsulfat werden die Lösungsmittel vollständig abdestilliert, der Rückstand durch Zugeben von 10 cm³ heissem Benzin (Siedegrenzen 80—90°) gelöst und die reichliche Krystallisation nach 36-stündigem Stehen von der dunkelfarbigen Mutterlauge abgesaugt. Nach dem Auswaschen mit 10 cm³ Benzin–Benzol-Gemisch (9:1) und Trocknen im Vakuumexsikkator erhält man 8,8 g braungelbe Krystalle vom Rohsmp. 136—146°. Die Aufarbeitung der Mutterlauge liefert noch 0,2 g ebenso reine Substanz, wodurch sich die Ausbeute an gebildetem Triphenyl-cyclopenten-on auf 60% der Theorie erhöht.

Zur Reinigung wird die Substanz in 30 cm³ heissem Benzol gelöst, auf ein Volumen von ca. 10 cm³ eingeengt und noch heiss mit 20 cm³ siedendem Benzin (Siedegrenzen 80—90°) vermischt. Nach mehrstündigem Stehen saugt man den entstandenen Krystallbrei ab und erhält nach dem Waschen mit 12 cm³ Benzin-Benzol-Gemisch (3:1) 8,3 g blass gelbbraune Krystalle vom Smp. 146—148°.

---

[1]) Über die Darstellung vgl. unsere vorhergehende Mitteilung.

Durch weiteres dreimaliges Umkrystallisieren aus heissem Ligroin erhält man das Triphenyl-cyclopenten-on analysenrein in der Gestalt blassgelber, vierkantiger derber Prismen, die ohne Veränderung bei 148—149° schmelzen.

4,555 mg Subst. gaben 14,858 mg CO_2 und 2,440 mg H_2O

$C_{23}H_{18}O$ Ber. C 89,00 H 5,85%

Gef. „ 89,01 „ 5,99%

Durch Mischprobe erwies sich das von uns erhaltene Triphenyl-cyclopenten-on als isomer mit dem von *C. F. Koelsch* und *T. A. Geissmann*[1]) beschriebenen und als 1,2,3-Triphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) aufgefassten cyclischen Ketons vom Smp. 142—143° (Lit.). Völlige Klarheit über die Konstitution des von uns erhaltenen Körpers kann erst die weitere Untersuchung bringen.

Bromsubstitutionsprodukt des oben beschriebenen Triphenyl-cyclopenten-ons. 1,55 g des vorigen Präparates vom Smp. 147—148° wurden mit 0,90 g reinstem N-Brom-succinimid in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff 14 Stunden gekocht. Nachdem die Probe mit angesäuerter Kaliumjodidlösung auf nicht umgesetztes Bromierungsmittel negativ ausgefallen war, wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abdestilliert, der Rückstand in 140 cm³ Äther aufgenommen und vom ungelösten Succinimid in einen Scheidetrichter abgegossen. Zur Entfernung der letzten Reste von Succinimid wurde die Ätherlösung noch zweimal mit je 50 cm³ Wasser anhaltend ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit 10 g Magnesiumsulfat der Äther verdampft, wobei sich weisse bis rötliche Krystallkuchen des Triphenyl-bromo-cyclopenten-ons abschieden.

Kleine Mengen der Verbindung lassen sich gut aus siedendem Benzin umkrystallisieren. Reichlich wird die Substanz von heissem Benzol gelöst, aus dem sie beim Abkühlen in winzigen weissen Nädelchen herauskommt. Grössere Krystalle erhält man durch Umlösen aus heissem Äthanol oder Methanol. Diese Lösungen sind in der Siedehitze stets hellrot; beim Abkühlen erhält man blass rosafarbene Prismen vom Zersetzungspunkt 146—148°.

Analysiert wurde eine mehrfach aus Äthanol umkrystallisierte Probe des Bromketons.

3,999 mg Subst. gaben 10,389 mg CO_2 und 1,605 mg H_2O

5,980 mg Subst. gaben 2,913 mg AgBr

$C_{23}H_{17}OBr$ Ber. C 70,96 H 4,40 Br 20,53%

Gef. „ 70,89 „ 4,49 „ 20,73%

Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von den HH. *E. Iselin, Ch. Zickendraht* und von Frl. *Ursula Waldner* ausgeführt.

Anmerkung.

Auf S. 383, zweiter Absatz, 4. und folgende Zeile, sollte es heissen: „...Während in der Reihe der Cyclobutan-1,3-diketone in gewissen Fällen eine eigentliche Desmotropie mit den isomeren Lactonen...". Der Inhalt dieser Aussage wurde in der auf der Rückseite des Titelblattes zitierten vollständigen Fassung näher präzisiert.

In der Überschrift zum 1. Absatz des „Experimentellen Teils" auf S. 400 oben sollte es heissen: „...2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan..." (statt: ...2,4-Diphenyl-1,3-dioxy-cyclopentan...).

Über die weitere Aufklärung der auf S. 400 beschriebenen Hydrierungsprodukte des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans muss auf die bisher unveröffentlichten Resultate in der eingangs erwähnten vollständigen Fassung der Dissertation verwiesen werden.

[1]) J. Org. Chem. **3**, 480 (1938); C. **1939**, I, 2969.

Curriculum vitae.

Ich, Julius Schmidlin, von Witterswil (Kt. Solothurn) und Basel, wurde am 2. Oktober 1919 als Sohn des Gipsermeisters und Stuccateurs Julius Schmidlin und seiner Gattin Lina, geb. Buser, zu Basel geboren.

Ich besuchte in Basel die Primarschule und trat im Frühjahr 1930 ins Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium über, wo ich im Frühjahr 1938 die Maturitätsprüfung bestand.

Zu Beginn des Sommersemesters 1938 immatrikulierte ich mich an der Universität Basel. Ich entschloss mich zum Studium der Naturwissenschaften und wählte Chemie als Hauptfach. In anorganischer und analytischer Chemie genoss ich den Unterricht der Herren Professoren F. Fichter und H. Erlenmeyer. Nach abgelegter Prüfung in anorganischer Chemie im März 1941 war ich als Schüler von Herrn Prof. P. Ruggli mit präparativen und analytischen Übungen in organischer Chemie beschäftigt. Nach vier Semestern bestand ich das Vorexamen und begann im Frühjahr 1943 die vorliegende Dissertation, die Ende Wintersemester 1945/46 abgeschlossen wurde. Nach dem plötzlichen Hinschied von Herrn Prof. P. Ruggli im Sommer 1945 hatte Herr Prof. H. Erlenmeyer die Güte, die Fortführung der Arbeit zu ermöglichen.

Vom April 1944 bis im Januar 1946 war ich als Unterrichtsassistent im org.-chem. Vollpraktikum tätig.

In den Nebenfächern Physik, Physikalische Chemie und Botanik förderten mich insbesondere die Herren Professoren A. Hagenbach und E. Miescher; W. Kuhn; G. Senn † und M. Geiger-Huber. Ich besuchte ferner die Vorlesungen und Übungen folgender Professoren und Dozenten: E. Berger, P. Buchner, H. Mohler, E. Schlittler, W. Vischer, M. Wehrli † und L. Zehnder.

Allen diesen Herren danke ich aufrichtig. Meinem unerwartet früh verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. P. Ruggli, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das Vertrauen und Wohlwollen, das ich als Assistent in besonderem Maße erfahren durfte, zu bleibendem Dank verpflichtet.